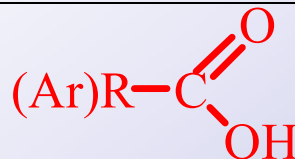
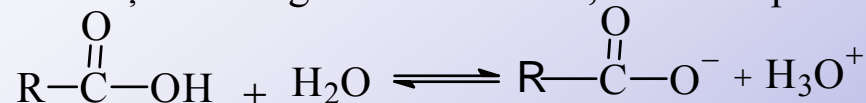


# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Formula generală



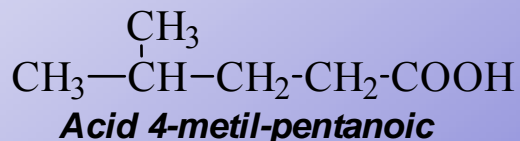
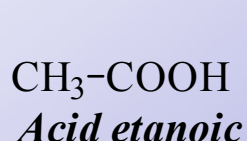
❖ Sunt denumiți acizi organici carboxilici, deoarece prin ionizare în apă dau reacție acidă



## ➤ Nomenclatură

### 1. Denumiri IUPAC

▪ adăugarea sufixului “-oic” la numele celei mai lungi catene hidrocarbonate, în care se include și carbonul grupei carboxil, care are prioritate



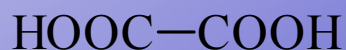
### 2. Denumiri comune care corespund originii (mai ales vegetale) sau proprietăților lor



*Acid formic*  
(furnici)



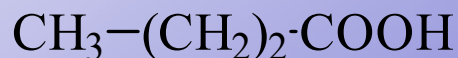
*Acid acetic*  
(acetum=oțet)



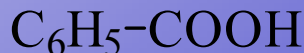
*Acid oxalic*  
(măcris)



*Acid valerianic*  
(valeriană)



*Acid butiric*  
(grăsime)



*Acid benzoic*  
(rășina de benzoe)



*Acid succinic*  
(chihlimbar)

# ACIZI CARBOXILICI

## 3. Denumirea acizilor organici ca produși de substituție formală a unui hidrogen din hidrocarburi cu o grupare carboxil.

$\text{CH}_3\text{COOH}$   
*Acid metan-*  
*carboxilic*

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$   
*Acid benzen-*  
*carboxilic*

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$   
*Acid etencarboxilic*

- Radicalii **R-CO** proveniți din acizi se numesc radicali “**acil**” și sunt utilizați la citirea altor compuși organici

$\text{CH}_3-\text{CO}$   
*acetil*

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}$   
*benzoi*

- Ionii proveniți din acizi (la ionizare) și din săruri schimbă sufixul “**oic**” cu “**oat**” și astfel, carboxilul devine *carboxilat*,  $-\text{COO}^-$ .

$\text{CH}_3-\text{COO}^-$   
*acetat*

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}^-$   
*benzoat*

### ➤ Clasificare

#### 1. După numărul grupelor carboxil din moleculă:

- acizi monocarboxilici
- acizi dicarboxilici și policarboxilici

#### 2. După natura radicalului organic:

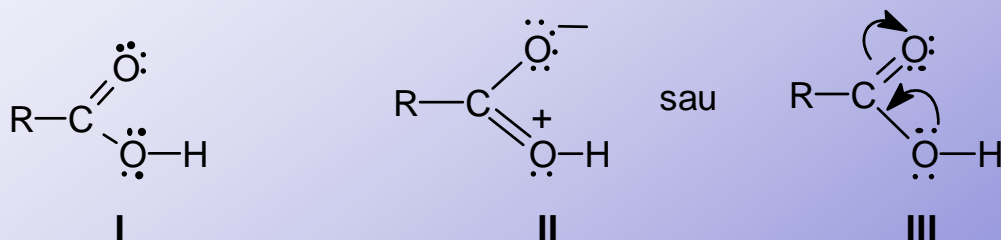
- acizi carboxilici saturați (și aromatici)
- acizi carboxilici nesaturați.

# ACIZI CARBOXILICI

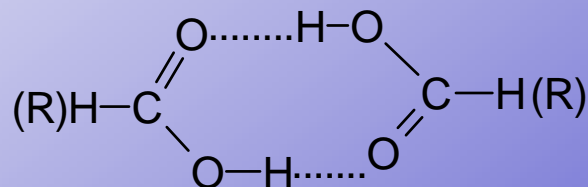
## A. ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAȚI ȘI AROMATICI

## ➤ Structura și unele proprietăți ale grupării carboxil

❖ Grupa funcțională carboxil  $-\text{COOH}$ , formal poate fi considerată ca fiind formată prin combinarea grupelor carbonil ( $> \text{C}=\text{O}$ ) și hidroxil ( $-\text{OH}$ ), legate la același atom de carbon. Rezultă o funcție trivalentă, în care există o conjugare p- $\pi$ , reprezentată prin formulele I-III.



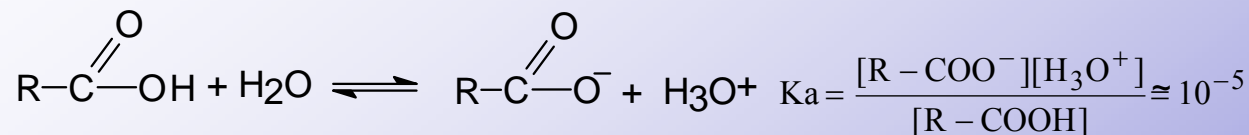
❖ Structura grupei carboxil favorizează apariția legăturilor de hidrogen intermoleculare cu formarea de dimeri cu structură ciclică



# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Aciditatea grupei carboxil

❖ În soluție apoasă acizii carboxilici sunt ionizați conform reacției de protoliză:



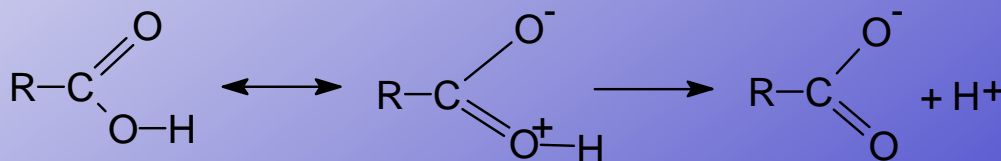
❖ Echilibrul se supune legii acțiunii maselor și permite calculul constantei de aciditate ( $K_a$ ) pentru fiecare acid carboxilic în parte, ținând seama că acizii organici sunt acizi slabi (se poate calcula și  $\text{p}K_a = -\log K_a$ ).

*Constante de aciditate pentru unii acizi monocarboxilici* (date din literatură)

Acidul carboxilic	$K_a \cdot 10^{-5}$
Acidul formic	17,72
Acidul acetic	1,75
Acidul butiric	1,50
Acidul caprilic	1,87
Acidul fenilacetic	4,90
Acidul benzoic	6,30

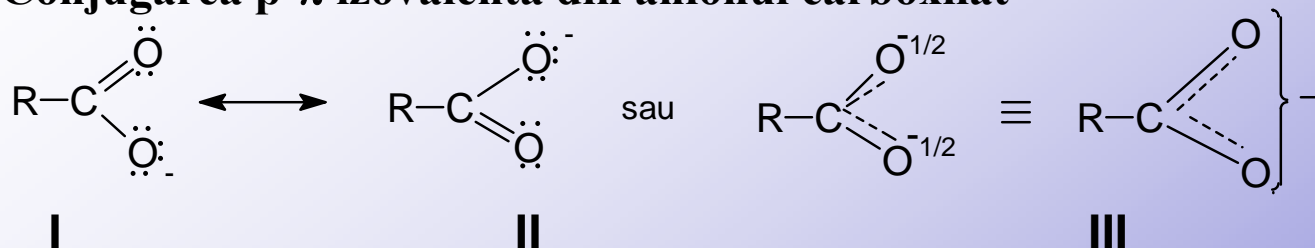
❖ Factori structurali ce determină și influențează aciditatea:

### 1. Conjugarea p- $\pi$ din gruparea carboxil



# ACIZI CARBOXILICI

## 2. Conjugarea p- $\pi$ izovalentă din anionul carboxilat



## 3. Efectul radicalilor (R) asupra acidității

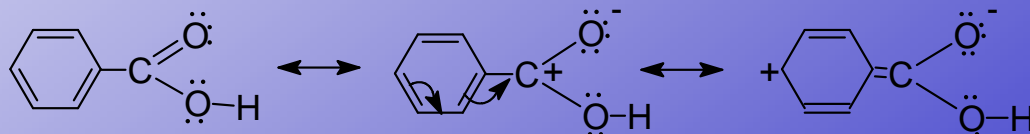
a. *Grupele respingătoare de electroni* ( $R \rightarrow$ ) micșorează aciditatea prin mărirea sarcinii negative



b. *Grupele atrăgătoare de electroni* ( $R' \leftarrow$ ) măresc aciditatea prin micșorarea sarcinii negative pe carboxilat (efect – I).

## 4. Aciditatea acizilor aromatici

■ este mai mare decât a acizilor alifatici, datorită efectului de conjugare între sextetul aromatic și gruparea carboxil



■ depinde de natura substituenților grefați pe nucleul aromatic

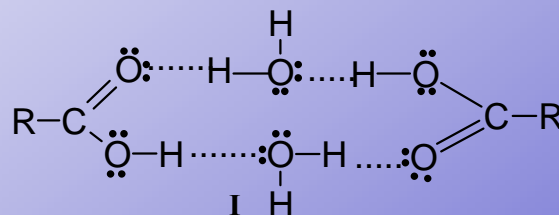
a. Substituenții respingători de electroni (alchil) micșorează aciditatea

b. Substituenții cu efect atrăgător de electroni măresc aciditatea

# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Proprietăți fizice

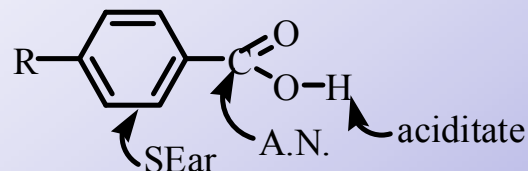
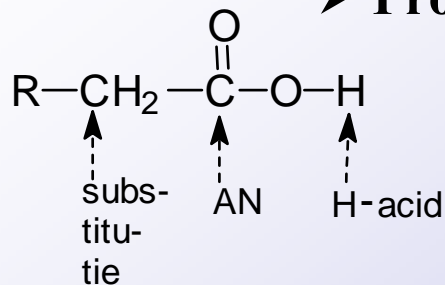
- Termenii inferiori (C1-C11) ai seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturați - substanțe lichide la temperatura obișnuită
- iar termenii superiori (începând cu C12) sunt substanțe solide.
- Temperaturile de topire și de fierbere cresc cu creșterea maselor moleculare prezentând o alternanță; respectiv acizii cu număr par de atomi de carbon se topesc mai sus decât acizii cu număr impar, învecinați. În aceeași serie omoloagă temperatura de fierbere are o creștere regulată.
- Au puncte de fierbere mai mici decât ale alcoolilor corespunzători, dar mai mari decât ale alcanilor și eterilor
- Termenii inferiori (C1-C4) sunt solubili în apă; solubilitatea scade cu creșterea masei moleculare.
- Acizii superiori au solubilitate limitată în apă și sunt solubili în solvenți organici.
- Pentru o anumită concentrație acizii C<sub>6</sub> și în special C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> formează micelii coloidale, datorită solvării cu apă a grupei carboxil prin punți de hidrogen



- *Densitatea acizilor carboxilici saturați* este cu atât mai mare cu cât masa moleculară este mai mare. Acizii ciclici au densitate mai mare decât cei aciclici saturați

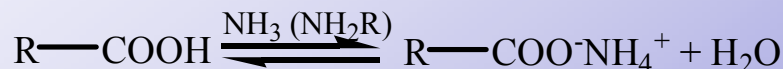
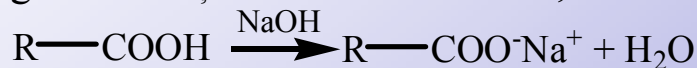
# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Proprietăți chimice



## 1. Formarea sărurilor

- Acizii organici reacționează cu hidroxizi, oxizi bazici, carbonați și amine și formează săruri.

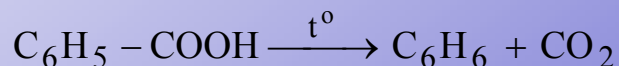
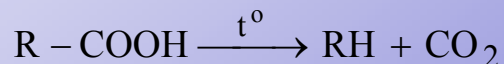


- La acidulare cu acizi minerali, sărurile ionizate pun în libertate acizii carboxilici corespunzători.



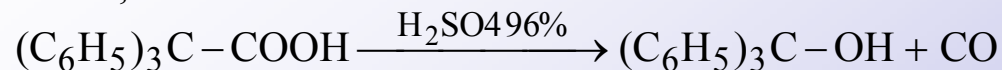
## 2. Reacția de decarboxilare

- Acizii carboxilici sunt rezistenți și stabili la încălzire până la circa 200°C;
- Pot fi distilați fără descompunere.
- La temperaturi mai ridicate, acizii și sărurile lor pot suferi fenomenul de descompunere, prin decarboxilare.

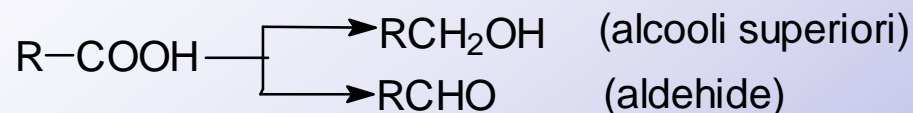


# ACIZI CARBOXILICI

## 3. Reacția de decarbonilare

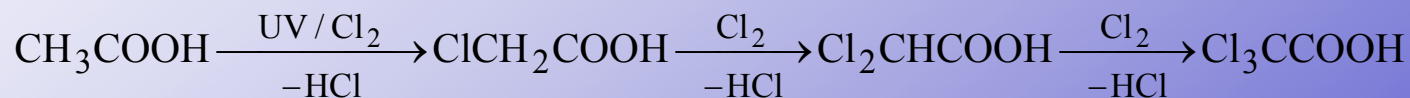


## 4. Reducerea cu $\text{LiAlH}_4$ , la $300^\circ\text{C}$ , 325 at

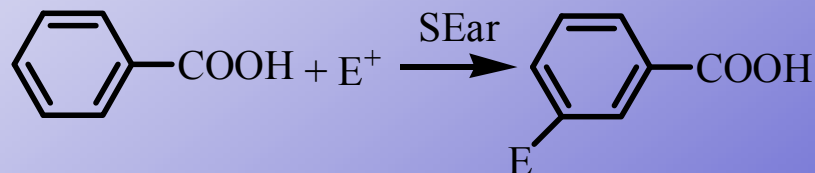


## 5. Reacții în poziția $\alpha$

- Radicalii hidrocarbonați din acizii carboxilici saturați dau reacții de substituție declanșată fotochimic, cu radiații UV, sau catalitic



## 6. Reacții ale acizilor aromatici

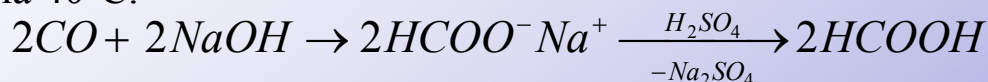




# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Acizii monocarboxilici saturați importanți

▪ **Acidul formic,  $\text{HCOOH}$** , a fost descoperit în furnicile roșii în sec. XVII și în urzici. Se găsește și în ace de brad și de pin. Este un lichid incolor, cu miros înțepător, un iritant pentru piele și mucoase. Este un acid tare în comparație cu omologii superiori. Acidul formic se obține prin metoda Berthelot, 1855, având la bază reacția dintre oxidul de carbon și hidroxidul de sodiu, la  $200^\circ\text{C}$  și 15 at, urmată de tratarea cu acid sulfuric, la  $40^\circ\text{C}$ .

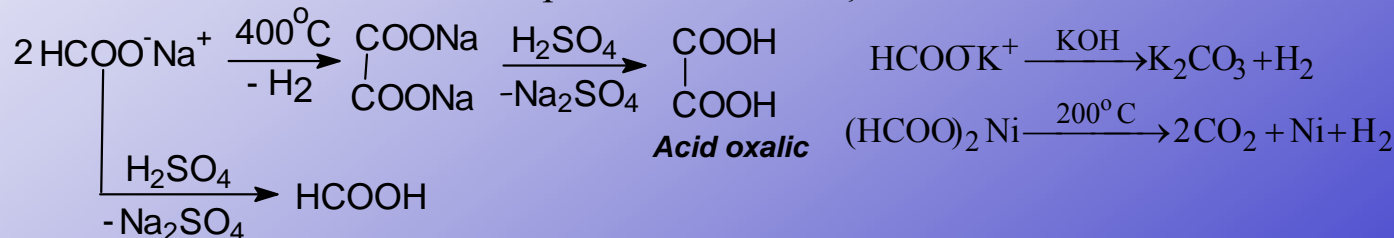


În acidul formic grupa carbonil nefiind legată de un radical organic ci de hidrogen poate funcționa ca o aldehydă cu proprietăți reducătoare, ceea ce se observă în reacția cu o soluție amoniacală de azotat de argint sau cu o soluție alcalină de permanganat de potasiu.

Acidul formic este descompus de metalele din grupa platinei. De asemenea, este descompus de acidul sulfuric și de radiatiile UV.



Sărurile acidului formic se descompun conform reacțiilor:



Ultima reacție este utilizată la hidrogenarea uleiurilor vegetale pentru obținerea margarinei. Acidul formic are acțiuni antiseptică fiind activ față de mucegaiuri și enzime; este conservant (0,15% și 1-2%) pentru legume murate și fructe. Este utilizat în tăbăcărie pentru decalcifierea pieilor și în industria textilă ca mordant auxiliar.

# ACIZI CARBOXILICI

▪ **Acidul acetic** sau acidul etanoic,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , este lichid (T.f.  $118,5^\circ\text{C}$ ), cu miros înțepător. Acidul acetic este o substanță polară ( $\mu = 1,73 \text{ D}$ ). Acidul acetic rezultă în concentrație de 3-15% prin fermentarea oxidativă a soluțiilor etanolice cu ajutorul bacteriilor, *microderma aceti*, din aer. Metoda necesită în mediu de fermentație compuși cu fosfor și azot ca hrană pentru bacterii. Industrial, acidul acetic rezultă pe cale de sinteză, prin oxidarea acetaldehidei, folosind acetatul de mangan drept catalizator, la  $60^\circ\text{C}$ . Rezultă acid acetic de concentrație 95-97%. Cu alți catalizatori se obține un amestec de componente care se poate separa prin distilare. Rezultă la distilarea uscată a lemnului. Acidul acetic anhidru, obținut prin rectificare, se numește acid acetic glacial (se solidifică la rece, la  $+16,6^\circ\text{C}$ ) și este caustic. În cantități mici acidul acetic este condiment și conservant (oțet). Acetatul de calciu servește la conservarea pâinii și brânzei (0,4-1%). Acidul acetic este un bun solvent. Poate funcționa ca mordant auxiliar în industria textilă (acetat de aluminiu). Unele săruri sunt oxidanți ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ). Acidul acetic poate fi materie primă pentru obținerea acetonei. Acidul acetic poate participa la unele transformări cu importanță biochimică.

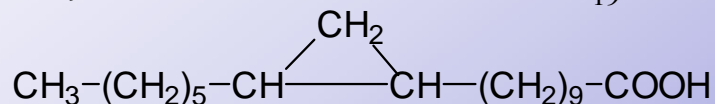
▪ **Acidul propionic sau propanoic**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ , este un lichid incolor, solubil în apă, netoxic. Are acțiune fungicidă ca acid și ca sare de sodiu. Propionații de natriu și de calciu sunt și buni antiseptici (până la 0,2% în pâine). Propionatul de calciu este un hemostatic. Acidul propionic se utilizează la obținerea unor esteri ai celulozei.

▪ **Acidul butiric** sau n-butanoic  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , se găsește în untul alimentar. Sintetic se obține prin metoda “oxo” sau prin oxidarea butanalului. Se poate obține și prin fermentația oxidativă (cu bacterii) a glucozei. Acidul butiric este un lichid cu un miros respingător. Este component al grăsimilor animale. Este utilizat la obținerea unor esteri ai celulozei, în farmacie și mase plastice

# ACIZI CARBOXILICI

▪ **Acizii monocarboxilici cu catena normală** cu număr par de atomi de carbon, C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>, se numesc acizi grași și se găsesc în natură ca esteri, (grăsimi, uleiuri eterice). Mai răspândiți sunt: acidul butiric (C<sub>4</sub>) în untul de vacă, acidul capronic (C<sub>6</sub>), acidul caprilic (C<sub>8</sub>), acidul caprinic (C<sub>10</sub>) în unt de vacă, de capră și în unele grăsimi vegetale (unt de cocos), acidul lauric (C<sub>12</sub>) în untul de cocos și în fruct de dafin (*Laurus nobilis*), acidul miristic (C<sub>14</sub>), acidul palmitic (C<sub>16</sub>), acidul stearic (C<sub>18</sub>) în grăsime etc. Structura acestor acizi a fost dovedită prin sinteză și degradare.

▪ Ca acizi ciclici se menționează **acidul lactobacilic**, C<sub>19</sub>, izolat din *Lactobacillus arabinosus* și *L. casei*, cu structura:



▪ **Acidul benzoic**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH, se găsește în rășini vegetale și balsam, în tinctura de Tolu și de Peru. Acidul benzoic este o substanță cristalizată în foițe albe, strălucitoare, care sublimează înainte de topire. Se poate separa și prin antrenare cu vapori de apă (T.t. 121,7°C și T.f. 249,2°C). Se obține prin oxidarea toluenului sau prin hidroliza feniltriclorometanului (produs secundar la clorurarea toluenului). Acidul benzoic și sarea sa de sodiu se pot utiliza ca dezinfectanți (0,1%), conservanți pentru alimente și medicamente.

▪ **Acizii din petrol** (acizi naftenici), au fost puși în evidență în petrolul românesc de către C.D.Nenițescu și D.Isăcescu (1938), în cantități mici (sub 1%). Ei sunt acizi alchilcicloalcanocarboxilici (cu cicluri de 5 și 6 atomi). Sărurile lor de cobalt și mangan sunt catalizatori importanți, iar sărurile de sodiu se utilizează ca săpunuri. Unii naftenai (de cupru, de exemplu), au proprietăți fungicide.

# ACIZI CARBOXILICI

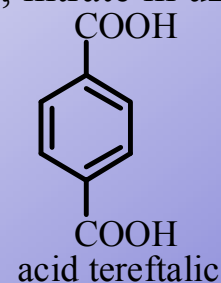
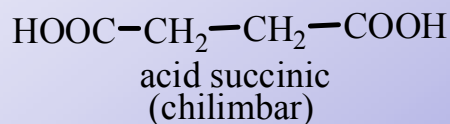
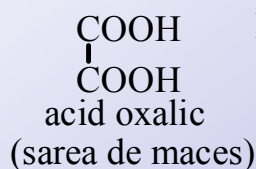
## B. ACIZI DICARBOXILICI ȘI POLICARBOXILICI SATURAȚI

### ➤ Nomenclatură

#### 1. Denumiri IUPAC

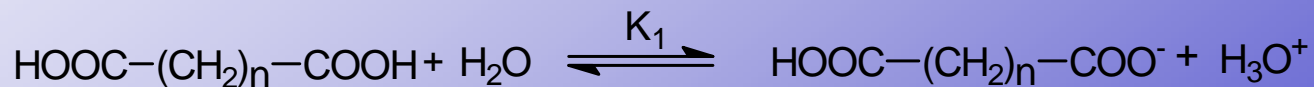
- adăugarea sufixului “-dioic” la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon, cu precizarea pozițiilor grupelor carboxil

**2. Denumiri comune** - se folosesc și *denumiri empirice*, intrate în uz



### ➤ Aciditatea grupei carboxil

❖ Prezența celor două grupe carboxil influențează însă aciditatea; acizii dicarboxilici saturați sunt mai tari decât acizii monocarboxilici. Ei disociază în două trepte.



# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Proprietăți fizice

- Acizii dicarboxilici sunt solizi, ca urmare a numărului mare de legături de hidrogen intermoleculare.
- Temperaturile de topire scad cu creșterea masei moleculare și prezintă alternanță: acizii cu număr par de atomi de carbon au puncte de topire mai mari decât acizii din seria impară.
- Punctele lor de topire rămân superioare celor ale acizilor monocarboxilici.

## ➤ Proprietăți chimice

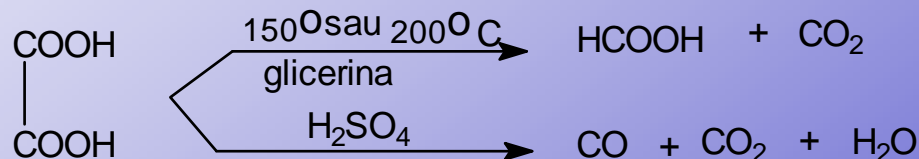
**1. Formarea sărurilor acide sau neutre cu participarea uneia sau a ambelor grupe carboxil**

**2. Formarea derivaților monofuncționali sau difuncționali**

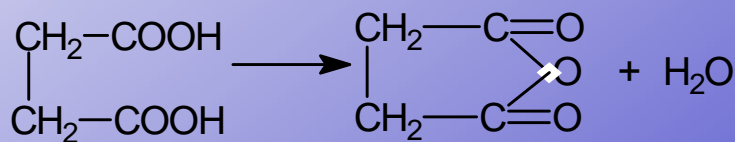
**3. Comportarea la încălzire sau descompunerea termică**

- este principala proprietate a acizilor dicarboxilici;
- tine cont de poziția reciprocă a celor două grupări carboxil.

*a. Acizii cu 2 sau 3 atomi de carbon, se descompun cu eliberare de dioxid de carbon*



*b. Acizii 1,4 și 1,5-dicarboxilici conduc la anhidride favorizate steric*

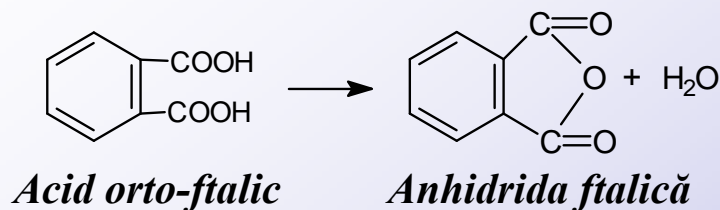


*Acid succinic*

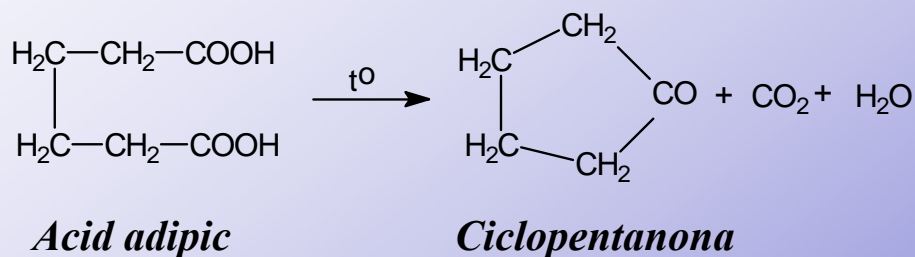
*Anhidrida succinică*



# ACIZI CARBOXILICI

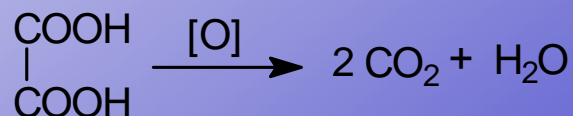


c. Acizii 1,6 și 1,7-dicarboxilici, în prezență de anhidridă acetică (deshidratant), elimină apa și dioxid de carbon, cu formare de cetone ciclice



## ➤ Acizii dicarboxilici importanți

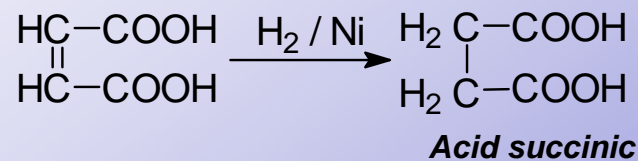
▪ **Acidul oxalic** este răspândit în natură ca sare de măcriș, oxalat acid de potasiu sau ca sare de calciu. Liber se găsește în *Aspergillus niger*. Oxalatul de calciu se depune sub formă de calculi în litiaze. Acidul oxalic este toxic. Se poate obține prin oxidarea unor compuși organici, etilenglicol, glucoza etc. Din punct de vedere chimic, acidul oxalic este un reducător. Pe această proprietate se bazează utilizarea acidului oxalic ca decolorant în industria textilă și în chimia analitică. Sarea de măcriș (KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) este folosită la scoaterea petelor de rugină.



# ACIZI CARBOXILICI

▪ **Acidul malonic**, acid 1,3-dicarboxilic, se găsește ca sare de calciu în sfecla de zahăr. Se obține prin transformarea monocloracetatului de sodiu în nitril, urmată de hidroliză. Atomii de hidrogen din grupa  $\text{CH}_2$  din molecula acidului malonic (plasată între grupele carboxil) sunt activi, participă la multe reacții în folosul sintezei organice. Acidul malonic se decarboxidează ușor, de aceea proprietățile sunt studiate pe diester.

▪ **Acidul succinic** este un acid 1,4-dicarboxilic. Se găsește în cantități mici în organismele vii și în cantități mari în chihlimbar (succinum). Se obține prin hidrogenarea acidului maleic.



Sub formă de anhidridă intervine ca acidulant în produsele alimentare. Esterii săi, ca monogliceride, îmbunătățesc calitățile produselor de panificație. Acidul succinic și unii derivați alcătuiesc materia primă în sinteza organică.

▪ **Acidul adipic**, 1,6-dicarboxilic, se obține industrial prin oxidarea ciclohexanonei sau ciclohexanolului cu acid azotic sau permanganat de potasiu. Prin policondensare cu diamine alifatice formează poliamide din care se obțin fire și fibre sintetice (vezi poliamide). Unii esteri ai acidului adipic sunt buni plastifianți.

# ACIZI CARBOXILICI

## Acizi aromatici dicarboxilici

*Acidul o-ftalic* se obține prin oxidarea o-xilenului sau naftalenului. Acidul ftalic este o substanță cristalizată, albă, cu T.t.208° (temperatura nu este netă din cauza formării anhidridei). Este materie primă pentru industria coloranților și maselor plastice.

*Acidul tereftalic* este greu solubil în solvenți organici. Sublimează la ~ 300°C. Este materie primă pentru fibra sintetică terilen.

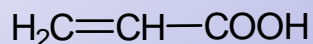
## C. ACIZI NESATURAȚI

### ➤Nomenclatură

#### 1. Denumiri IUPAC

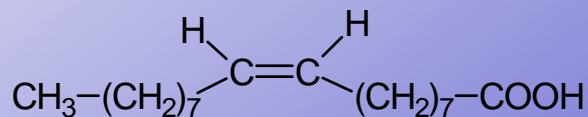
- adăugarea sufixului “-oic” la numele hidrocarburii nesaturate cu același număr de atomi de carbon, cu precizarea pozițiilor grupelor carboxil

#### 2. Denumiri empirice, uzuale



*Acid propenoic*

*Acid acrilic*



*Acid cis-9-octadecenoic*

*Acid oleic*

### ➤Clasificări

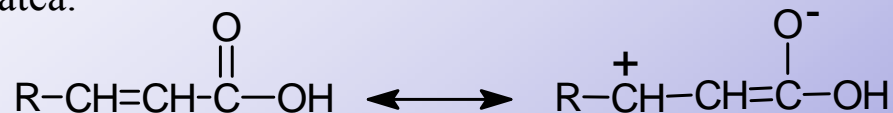
1. În funcție de tipul și numărul legăturilor multiple (duble sau triple)
2. În funcție de poziția dublei legături față de gruparea carboxil



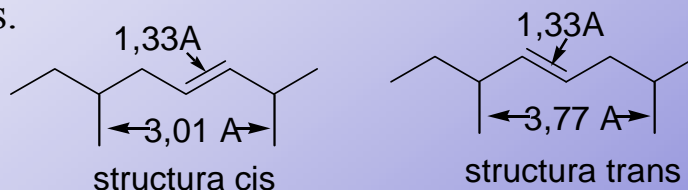
# ACIZI CARBOXILICI

## ➤ Structura. Proprietăți caracteristice

❖ Radicalii organici nesaturați sunt grupe atrăgătoare de electroni, cu efect –I ca și halogenii, care măresc stabilitatea anionului carboxilat și deci, măresc aciditatea acidului respectiv. Peste efectul inductiv se suprapune efectul de conjugare, care acționează antagonist cu efectul –I, tinzând să micșoreze parțial aciditatea.



❖ Datorită dublei legături, unii acizi nesaturați (vezi reprezentanți) apar, de cele mai multe ori, sub forma izomerilor geometrici cis-trans.



❖ Izomerii *trans* se găsesc în natură în cantități mai mici; în cantități mai mari se formează la hidroliza grăsimilor sau prin sinteză, prin reacții de eliminare; nu sunt asimilați de organism.

❖ Acizii *cis* sunt mai răspândiți, mai stabili și intervin în procesele biochimice. Unii acizi nesaturați apar în natură ca substanțe uleioase, alții în stare solidă.

## ➤ Proprietăți chimice

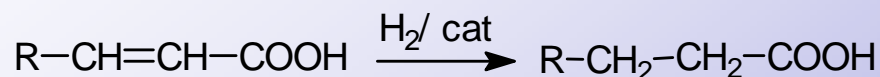
### I. Reacții caracteristice grupei carboxil

#### 1. Formarea sărurilor

#### 2. Formarea derivaților funcționali

## II. Reacții caracteristice dublei legături

**1. Adiția de hidrogen molecular în prezența de catalizatori (Ni, Pd, Pt) sau de hidrogen în stare născândă.** Reacția este utilă tehnologiei de hidrogenare a uleiurilor vegetale pentru obținerea margarinei

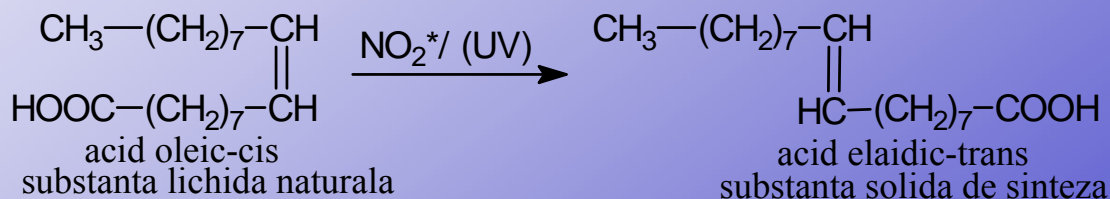


**2. Adiția halogenului.** Adiția  $\text{I}_2$  servește la caracterizarea gradului de nesaturare prin *cifra de iod* (indice de iod).

**3. Reacția cu oxigenul molecular,** acizii nesaturați, în special cei superiori, se autooxidează în poziție alilică generând epoxizi, hidroxiacizi sau se peroxidează și se degradează .

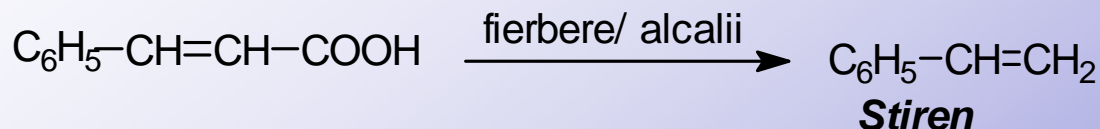
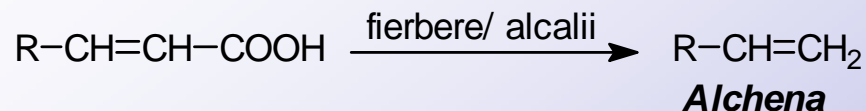
**4. Adiția compuşilor nesimetrice** are loc contrar regulii lui Markovnikov deoarece orientarea adiției este determinată de efectul atrăgător de electroni al grupei  $\text{COOH}$  asupra legăturii  $-\text{HC}=\text{CH}-$

**5. Elaidizarea.** poate fi considerată o reacție de izomerizare. Acidul oleic (cis) în prezența urmelor de acid azotos ( $\text{NO}_2^*$ ) sau a razelor UV, trece în acid elaidic (trans).



# ACIZI CARBOXILICI

6. In condiții speciale, prin fierbere în alcalii, acizii nesaturați pierd dioxidul de carbon cu formarea alchenelor corespunzătoare.



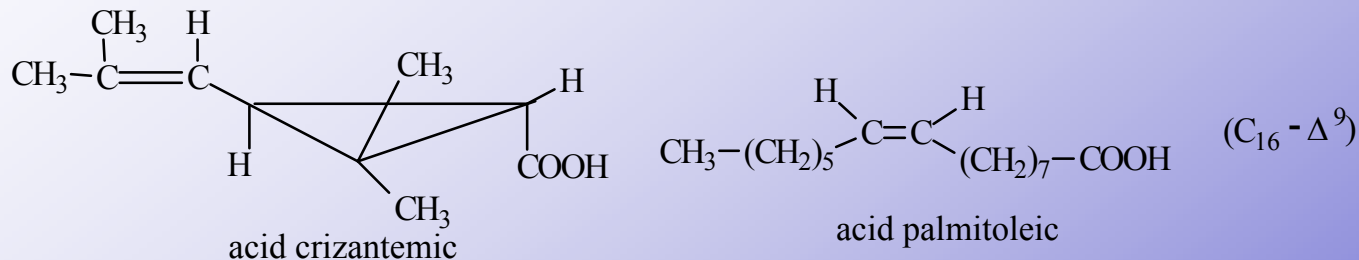
## ➤ Acizi nesaturați monocarboxilici mai importanți

- **Acidul metilacrilic** este un lichid care polimerizează ușor. Esterul său metilic este monomerul sticlei plexi, “sticla organică” care are o transparență foarte bună și o masă moleculară mare.
- **Acidul cinamic**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$ , se găsește în natură ca ester în unele rășini și balsamuri. În uleiul de scorțișoară se găsește liber ca izomer *trans* (E). Izomerul *cis* (Z) este numit **acid alocinamic** și se găsește în natură numai ca ester. Acidul cinamic se obține prin sinteza din aldehida benzoică și anhidrida acetică, în cataliză bazică (vezi condensarea Perkin). Acidul alocinamic se formează din acid cinamic prin iluminare UV.
- **Acidul crizantemic** a fost identificat în florile de piretru. El a fost obținut și prin sinteză. Acidul și esterii prezintă proprietăți insecticide.

# ACIZI CARBOXILICI

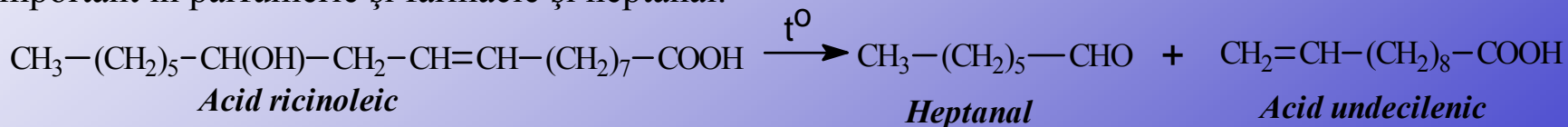
❖ **Acizii nesaturați superiori**, prezintă un interes deosebit; ei intră în constituția grăsimilor.

- **Acidul palmitoleic**, cis-9-hexadecenoic ( $C_{16}-\Delta^9$ , unde  $\Delta$  reprezintă poziția dublei sau dublelor legături), este prezent în uleiuri vegetale și în ceruri. Până la 20% se găsește în ulei de pește



- **Acidul oleic**, ( $C_{18}$ ,  $\Delta^9$  sau cis-9-octadecenoic), este cel mai răspândit acid în regnul vegetal. Este principala componentă a uleiului de măsline, de floarea soarelui și a altor grăsimi unde se găsește ca ester al glicerinei.. Acidul oleic este lichid incolor, inodor. **Acidul elaidic** este solid și nu se găsește în natură. Acidul oleic este solvent pentru unele vitamine și medicamente.

- **Acidul ricinoleic** este extras din ulei de ricin. La temperatură, el se descompune în acidul undecilenic important în parfumerie și farmacie și heptanal.



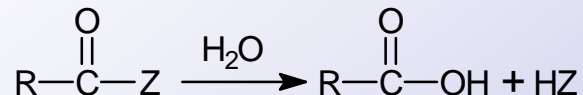
## ❖ Acizi polinesaturați monocarboxilici

- **Acidul sorbic**, 2,4,-hexadien-carboxilic, a fost izolat din fructele scorușului de munte și din alte plante sâmburoase (Sorbus).

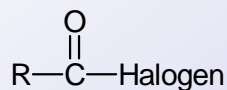
Acidul sorbic este solid și are T.t. 134°C. Este netoxic. Are acțiune selectivă asupra drojdiilor și mucegaiurilor. In concentrații 0,1-0,2% are proprietăți conservante și stabilizante pentru unele produse (vin, brânză, stafide).

# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

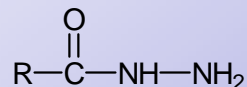
## ➤ Definiție



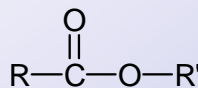
## ➤ Clase de derivați funcționali



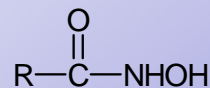
Halogenuri  
de acizi  
(de acil)



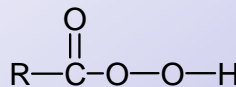
Hidrazide



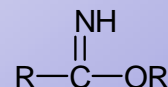
Esteri



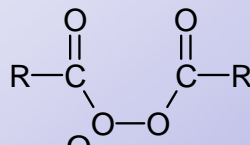
Acizi hidroxicami



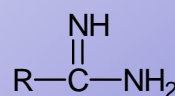
Peracizi



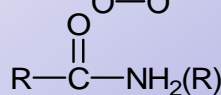
Iminoeteri



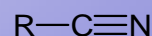
Peroxizi de  
acil



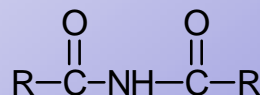
Amidine



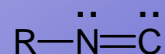
Amide  
(amide substituete)



Nitrili



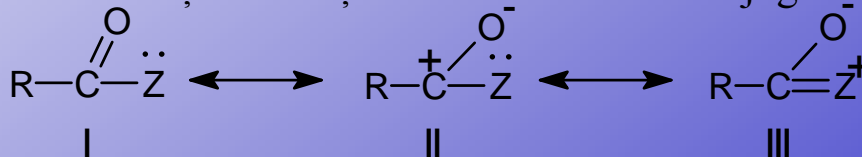
Imide



Izonitrili

## ➤ Structura generală a derivaților funcționali

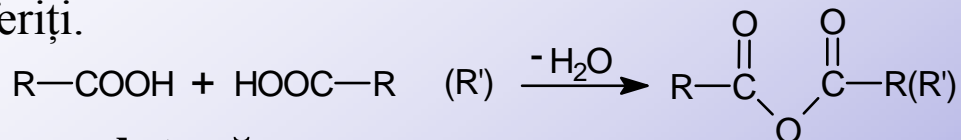
❖ In structura derivaților funcționali se observă o conjugare internă p-π:



# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

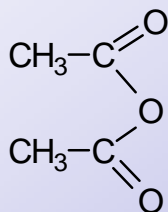
## A. ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

➤ Anhidridele pot rezulta prin eliminare de apă din două molecule de acizi carboxilici identici sau diferiți.

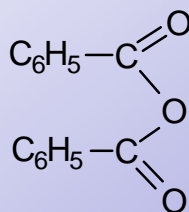


### ➤ Nomenclatură

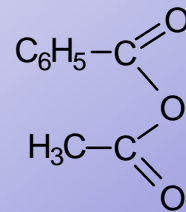
- adăugarea cuvântului anhidridă la numele acidului (acizilor) de plecare



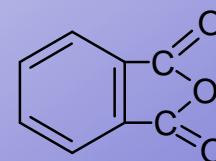
*anhidridă  
acetică*



*anhidridă  
benzoică*



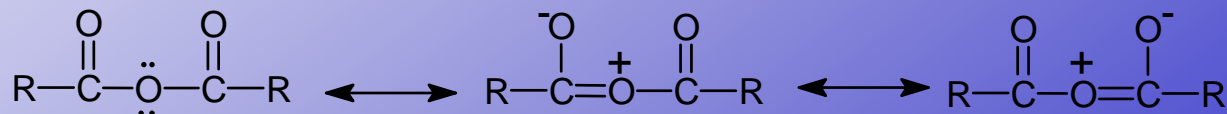
*anhidridă  
acetică-benzoică*



*anhidridă  
ftalică*

### ➤ Structura

- Anhidridele prezintă o conjugare funcțională reprezentată prin structuri limită



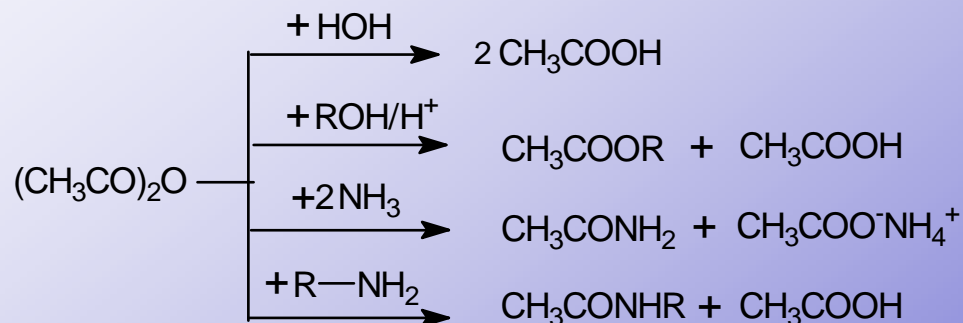
# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## ➤ Proprietăți fizice

- Anhidridele cu catenă normală până la C12 sunt lichide cu miros înțepător, caracteristic.
- Anhidridele acizilor superiori sunt solide.
- Temperaturile de fierbere ale anhidridelor sunt puțin mai ridicate decât ale acizilor corespunzători și mai ridicate decât ale esterilor.

## ➤ Proprietăți chimice

**1. Anhidridele acizilor în reacție cu apa regenerează acizii.** Reacționează și cu alcoolii, fenolii, amoniacul și aminele etc.



## ➤ Compuși importanți

- **Anhidrida acetică** (T.f. 140-142°C) este folosită ca agent de acilare, în industria farmaceutică, chimică, a obținerii acetatului de celuloză și altele.
- **Anhidrida benzoică** (T.t. 42°C) este folosită în sinteze.
- **Anhidrida succinică** (T.t. 120°C) intră în compoziția pulberilor de copt, se adaugă produselor alimentare deshidratate, fixează apa frânând degradarea produselor stocate.
- **Anhidrida ftalică** (T.t. 130,8°C, T.f. 284,5°C) se utilizează în reacții de condensare pentru obținerea antrachinonei (cu benzen) a ftaleinelor, rodaminelor, ca și la obținerea unor plastifianți pentru macromolecule (dibutil și dioctilftalat). Folosind diferiți fenoli se pot obține coloranți și indicatori..<sup>23</sup>



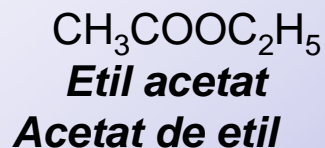
# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## B. ESTERI

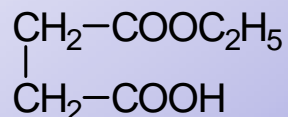
➤ Ca derivați funcționali ai acizilor, esterii rezultă prin reacția de eliminare a apei dintr-o moleculă de acid și una de alcool ( $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$ ) și pot fi considerați ca “săruri”.

### ➤ Nomenclatură

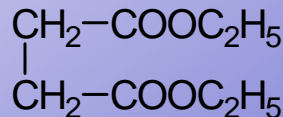
- Esterii se citesc analog cu numele acestor săruri provenite de la acizii carboxilici:



- Esterii acizilor dicarboxilici se citesc corespunzător sărurilor acide (monoesteri) și sărurilor neutre (diesteri)



si



***Monoesterul acidului  
succinic***

***Diesterul acidului  
succinic***

- Pentru structuri complexe se utilizează prefixul *carbetoxi* ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), *carbometoxi* ( $\text{COOCH}_3$ ) sau în general *alcoxycarbonil*



# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## ➤ Clasificarea

### 1. În funcție de natura acizilor și alcoolilor din care s-au format esterii, pot fi:

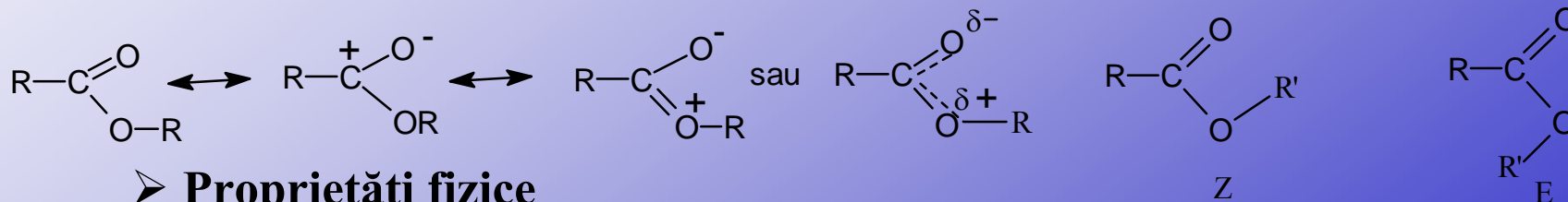
- esteri simpli (acetat de metil, benzoat de etil);
- esterii proveniți din acizi dicarboxilici pot fi *mono* sau *diesteri* (monoesterul acidului adipic, diester malonic etc).
- Esterii cu mai multe funcțiuni esterice se numesc *poliesteri*.

### 2. După proveniență esterii pot fi:

- esteri naturali (uleiuri eterice, grăsimi, ceruri etc)
- esteri de sinteză (acetat de etil etc)

## ➤ Structura

- Grupa esterică prezintă conjugare internă caracteristică. Esterii sunt deci substanțe polare, ( $\mu$  acetat de metil = 1,81 D).
- Configurativ esterii apar sub formă cisoidă (Z) și transoidă (E):



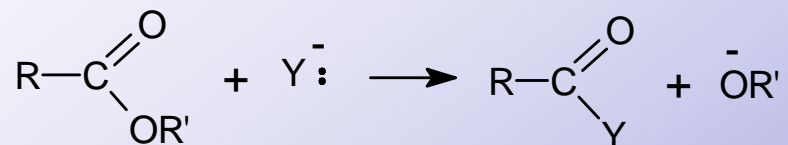
## ➤ Proprietăți fizice

- Esterii acizilor carboxilici inferiori sunt lichide cu miros plăcut, insolubile în apă și solubile în solvenți organici.
- Sunt buni dizolvanți și servesc la extragerea substanțelor organice din compuși naturali.
- Esterii acizilor superiori cu alcooli superiori sunt solizi (vezi ceruri).
- Temperaturile lor de fierbere sunt mai scăzute decât ale acizilor și uneori și decât ale alcoolilor din care provin, dar sunt mai ridicate decât ale hidrocarburilor cu aceeași masă moleculară.

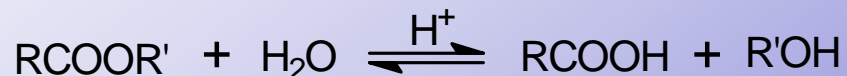
# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## ➤ Proprietăți chimice

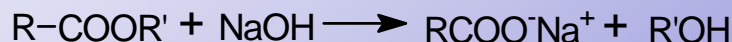
**1. Esterii participă la reacții de substituție nucleofilă caracteristică derivaților funcționali ai acizilor.** Reacțiile sunt catalizate de acizi și baze.



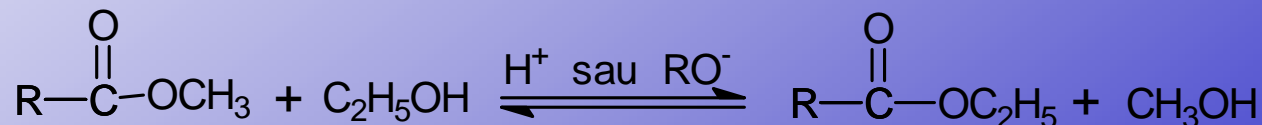
**a. Hidroliza esterilor în mediu acid** este o reacție de echilibru în care se scindează o legătură acil-oxigen.



❖ *In mediu bazic*, are loc reacția de saponificare, ireversibilă.

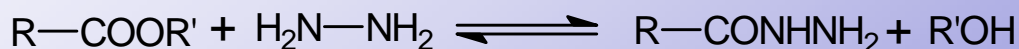
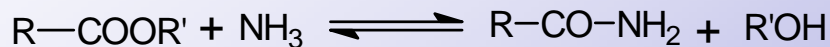


**b. Transesterificarea (interesterificarea)** se realizează prin încălzirea unui ester cu alcool etilic în prezența acizilor sau alcoxizilor.

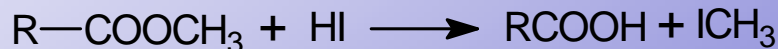


# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

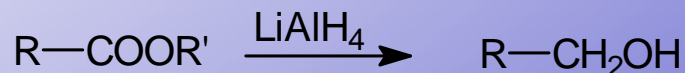
**c. Reacția cu nucleofili cu azot** are valoare preparativă pentru alți derivați funcționali ai acizilor, când nu este indicată folosirea clorurilor acide



**2. Esterii, în special cei care conțin grupările metoxil sau etoxil, pot fi descompuși cu hidracizi tari, de exemplu cu HI (metoda Zeisel), reacție folosită pentru dozarea acestor grupări**



**3. Esterii sunt reduși de către hidruri și catalitic, la alcoolii corespunzători**



# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## ➤ Esteri importanți

- Esterii acizilor monocarboxilici saturați inferiori sunt lichide folosite ca solvenți pentru lacuri, grăsimi etc. Unii esteri cu mirosuri plăcute sunt componente aromate în industria alimentară sau parfumerie (vezi tabel).
- **Acetatul și propionatul de benzil** au aromă de iasomie și sunt utilizați în parfumerie.
- **Esterul malonic** are o mare însemnătate pentru sinteza organică (vezi acolo).
- **Esterii acizilor adipic, ftalic și sebacic** cu alcooli superiori se folosesc ca plastifianți.

### Caracteristicile unor esteri ai acizilor monocarboxilici

Denumire	Masa moleculară	T.f. sau T.t. (°C)		Aroma caracteristică
1	2	3	4	5
Formiat de metil	60	32	0,974	rom
Formiat de etil	70	53	0,923	mere +rom
Formiat de n-propil	88	81	0,904	ananas
Formiat de iso-propil	88	71	0,873	
Formiat de n-butil	102	106	0,892	
Formiat de sec-butil	102	97	0,884	
Formiat de terț-butil	102	83	-	
Acetat de metil	74	56	0,939	
Acetat de etil	88	78(77)	0,901	
Acetat de n-propil	102	101	0,887	
Acetat de iso-propil	102	88	0,872	
Acetat de n-butil	116	124	0,881	
Acetat de iso-butil	116	116	0,871	
Acetat de sec-butil	116	112	0,872	
Acetat de terț-butil	116	97	0,867	
Acetat de n-butil	130	148	0,875	
Acetat de iso-amil	130	141	0,872	
Propionat de metil	88	79	0,915	
Propionat de etil	102	98	0,892	
Propionat de n-propil	116	122	0,882	
Propionat de iso-propil	116	111	0,875	
Propionat de n-butil	130	145	0,898	
n-Butirat de metil	102	102	0,879	
n-Butirat de etil	116	120		

# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

n-Butirat de n-propil	130	142	0,872	pere
n-Butirat de iso-propil	130	128	-	mere
n-Butirat de n-butil	146	165	0,869	mere
n-Butirat de iso-amil	160	178	0,879	Aromat
iso-Butirat de metil	102	91	0,888	Portocal
iso-Butirat de etil	116	110	0,869	Zambile
n-Valerianat de metil	116	127	0,890	Scorțișoară
n-Valerianat de etil	130	144	0,874	Scorțișoară
iso-Valerianat de metil	116	116	0,881	
iso-Valerianat de etil	130	133	0,865	
n-Caproat de metil	144	149	0,885	
n-Caproat de etil	158	165	0,871	
Stearat de metil	298	39	-	
Stearat de etil	212	33	-	
Benzoat de metil	136	199	1,089	
Benzoat de etil	150	212	1,047	
Benzoat de n-propil	164	225	1,023	
Benzoat de iso-propil	164	218	1,011	
Benzoat de n-butil	178	248	1,005	
Benzoat de iso-butil	178	242	0,999	
Fenilacetat de metil	150	215	1,068	
Fenilacetat de etil	164	228	1,033	
o-Toluat de metil	150	208	1,068	
o-Toluat de etil	164	227	1,034	
m-Toluat de metil	150	215	1,061	
m-Toluat de etil	164	231	1,028	
p-Toluat de metil	150	217/34	-	
p-Toluat de etil	164	228	1,025	
Cinamat de metil	162	261/36	-	
Cinnamat de etil	176	273	1,049	

# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## ➤ Poliesteri

- Poliesterii rezultă prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un poliol. Macromoleculele rezultate prezintă catene filiforme (fibre sintetice) sau catene ramificate, tridimensionale (rășini).

## ❖ Ceruri

### ➤ Esteri naturali

- **Ceara de albine** amestec de esteri ai acizilor cu număr par de atomi de carbon (C24-C34) cu alcooli primari superiori neramificați, alcani cu număr impar de atomi de carbon (C25-C35), acidul palmitic (C16),  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  și alcoolul cetilic,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ . La încălzire, ceara de albine se înmoaie și apoi se topește la 64°C. Este insolubilă în apă și alcool, dar este solubilă în solvenți organici, la cald. Este utilizată în farmacie, pentru lumânări și drept protector
- **Lanolina** extrasă cu ajutorul solvenților din lâna de oaie, este un amestec de esteri ai unor acizi cu catena normală și ramificată (C9-C31) și alcooli primari, secundari și din clasa steroidelor, cât și acizi liberi. Este un ingredient de bază pentru unguente în cosmetică și farmacie
- Cerurile apar și pe frunze, fructe și plante având rol protector. Acestea au un conținut mare (până la 95%) de alcani.

## ❖ Grăsimi

Substanțe de rezervă și principală sursă de energie pentru organism, grăsimile sunt amestecuri de esteri simpli sau micști ai glicerinei cu acizi grași *saturați* și *nesaturați*, de unde și denumirea de *gliceride*. Plantele sintetizează grăsimile din amidon, iar animalele le iau prin alimentație.

**Grăsimile lichide** se numesc uleiuri și apar în plante și semințe

**Grăsimile solide** sunt componente ale organismului mamiferelor.

**Compoziție** Grăsimile conțin glicerină și acizi carboxilici saturați și (sau) nesaturați



# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

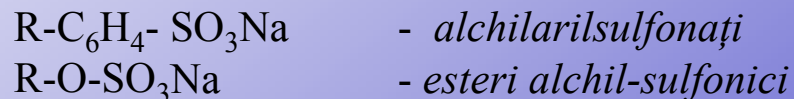
## ❖ SĂPUNURI.

Sărurile metalice ale acizilor grași din grăsimi se numesc *săpunuri*. Săpunurile acizilor nesaturați sunt de calitate mai bună. Cele mai bune săpunuri se obțin din grăsimi care conțin acid lauric ( $C_{12}$ ). Acidul stearic și acizii superiori micșorează solubilitatea și puterea de spumare a săpunului. Săpunurile se obțin prin fierberea grăsimilor cu hidroxizi alcalini. Săpunul conține 60-65% acizi grași (săpun miez sau săpun de rufe), iar prin uscare ajunge la 80-85% acizi grași.

## ❖ DETERGENȚI.

Proprietăți detergente (de curățire) prezintă și alți compuși naturali sau sintetici care se numesc detergenți.

**Detergenții anionici** conțin grupa polară  $-\text{SO}_3^-$  sau  $-\text{SO}_3\text{Na}$ . Pot fi utilizați și în soluții acide și în apa dură. Detergenții anionici corespund structurii:



Unii dintre acești compuși sunt biodegradabili.

**Detergenții cationici** conțin o grupare cuaternară la capătul unei catene lungi,  $[\text{R}'\text{N}^+(\text{R})_3]\text{X}^-$ . Acești detergenți prezintă și acțiune antiseptică.

**Detergenții neionici** conțin o grupare ionică nepolară. Prezintă avantaje pentru că acțiunea detergentă nu depinde de pH-ul mediului sau de prezența altor ioni. Mult utilizați sunt esterii alcoolilor superiori sau alchilfenolilor având  $\text{R} = \text{C}_8 \dots \text{C}_{12}$  cu polietilenglicoli,  $\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ .

# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

## E. AMIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

### ➤ Definiție

**Amidele** sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care în locul grupei OH se găsește grupa amino sau amino substituită. Amidele pot fi considerate și ca fiind derivați acilați ai amoniacului.

### ➤ Nomenclatură și clasificare

- Amidele se citesc prin adăugarea sufixului *amidă* la rădăcina numelui acidului de la care provine: formamida, benzamida etc.

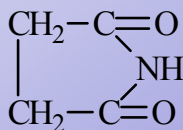
- Dacă se ține seama de numărul radicalilor acil substituiți în amoniac, amidele pot fi:

$\text{RCONH}_2$   
**Amide primare**  
*Monoacilamina*

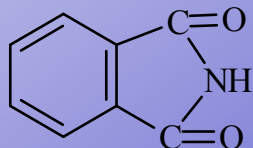
$(\text{RCO})_2\text{NH}$   
**Amide secundare**  
*Diacilamina*

$(\text{RCO})_3\text{N}$   
**Amide terțiare**  
*Triacilamina*

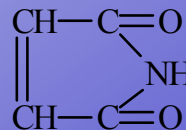
- Amidele provenite de la unii acizi dicarboxilici se numesc *imide*.



**Succinimida**



**Ftalimida**



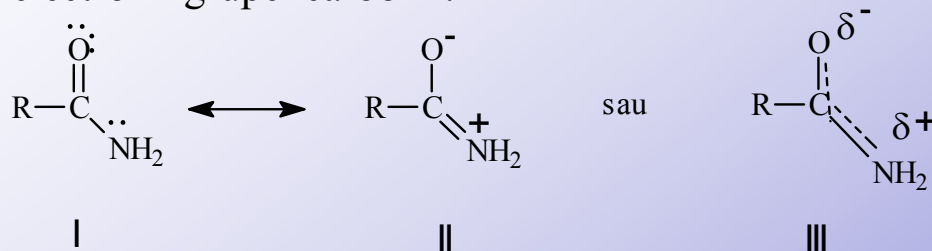
**Maleinimida**



# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

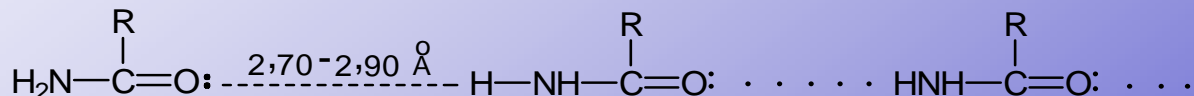
## ➤ Structura.

Grupa funcțională amidă devine plană prin conjugarea p- $\pi$  între electronii neparticipanți, mai mobili, ai azotului amidic și electronii grupei carbonil.



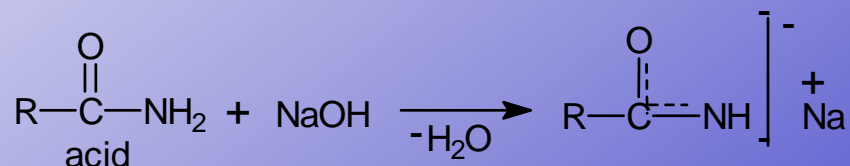
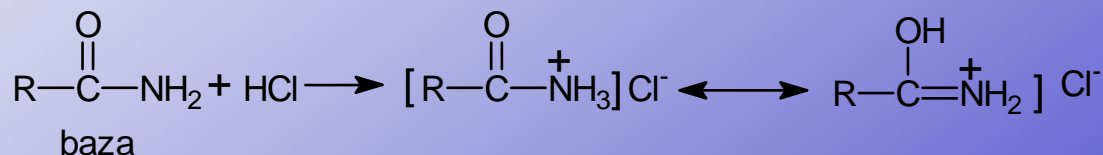
## ➤ Proprietăți fizice

- Amidele sunt substanțe solide cu excepția formamidei (T.t. 2,5°C) și dimetilformamidei (T.t. -61°C).
- Amidele prezintă puncte de fierbere ridicate (HCONH<sub>2</sub> T.f. 210°C, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> T.f. 153°C etc) datorită asociațiilor moleculare prin legături de hidrogen.



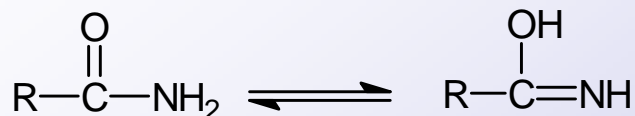
## ➤ Proprietăți chimice

### 1. Amidele prezintă caracter amfoter:

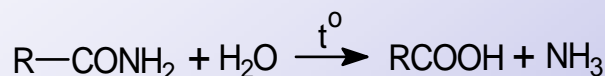


# DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

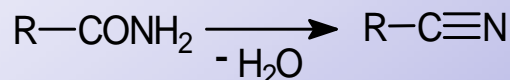
## 2. Amidele admit tautomeria amidă-izoamidă.



3. Hidroliza amidelor cu acizi sau cu baze are loc la ușoară încălzire, cu formarea acizilor carboxilici.



4. Deshidratarea amidelor prin tratare cu  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}$ , la cald, conduce la nitrili.



## ➤ Compuși importanți

- **Dimetilformamida** este o substanță lichidă, miscibilă cu apa, alcool etilic, eter și benzen. Se utilizează ca solvent selectiv pentru purificarea acetilenei, butadienei și la filarea PAN.
- **Acetamida** este solidă, utilizată la obținerea metilaminei și în alte reacții.
- **Benzamida**,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$  (T.t.  $128^\circ\text{C}$ ), este o substanță cu multe utilizări.
- **N-Succinimida** este trecută în NBS, un agent de bromurare; intervine în reacții biochimice.
- **Acrilamida**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$  este monomer în reacțiile de polimerizare.
- **Ftalimida** este utilizată în sinteza organică. În natură rezultă prin degradarea unor pesticide.
- **Zaharina** se obține din toluen conform schemei:

